




Process for the production of finely dispersed calcium carbonate**Patent number:** JP43003487B1**Publication date:** 1968-02-08**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:****- european:** C01F11/18B; C08K3/26; C09C1/02B**Application number:** JP19600041262 19601014**Priority number(s):** DE1959F029626 19591016; DE1960F030746 19600312**Also published as:** GB962812 (A)
 CH404618 (A)
 DE1134974 (B1)**Report a data error here**

Abstract not available for JP43003487B1

Abstract of corresponding document: GB962812

Finely dispersed precipitated calcium carbonate having a disturbed calcite lattice, a loose secondary particle structure, and containing silicic acid in an amount corresponding to an SiO₂ content of 0.1-20% by weight calculated on CaCO₃, is prepared by reacting an aqueous calcium hydroxide suspension of not more than 1.0 molar concentration, at a starting temperature of 10-30 DEG C., with CO₂ in the presence of an added aqueous alkali metal silicate solution or of an added freshly prepared silicic acid solution, the latter containing SiO₂ ions in a low polymerized state and having an SiO₂ content of not more than 10% by weight, and interrupting the supply of CO₂ to the suspension upon reaching pH value of from 8.5 to 11 therein. Several sources of freshly prepared silicic acid are mentioned. A water-soluble salt of nitrioltriacetic acid may also be present during the process, and remains in the final product. Specification 903,345 is referred to.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

15 H 22①・②
(15 J 1)
(25 A 11)

特 許 庁
特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
昭 43-3487
公 告 昭 43. 2. 8
(全 5 頁)

分散性の優れた炭酸カルシウムの製法

特 願 昭 35-41262
出 願 日 昭 35. 10. 14
優先権主張 1959. 10. 16 (ドイツ国)
F 29626
1960. 3. 12 (ドイツ国)
F 30746
審 判 昭 37-2942
発 明 者 エルンスト・ボドシユウス
ドイツ国レーフェルクゼン・カ
ール・デュイスベルク・ストラセ331
出 願 人 フアルベンフアブリケン・バイエ
ル・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ国レーフェルクゼン・バ
イエルウエルク
代 表 者 マルティン・レットゲル
同 ゴットフリート・メツツ
代 理 人 弁理士 江崎光好

発明の詳細な説明

水溶液から沈殿させた炭酸カルシウムは大分以前から充てん剤、特にゴム工業の充てん剤として用いられていた。この充てん剤のゴム中での作用を強化するためには、よい分散性を保たせながら非常に細かく粉砕しなければならない。市販の炭酸カルシウム・ゴム充てん剤は、20ないし35 m^2/g の BET 値を示す。電子顕微鏡で観察すれば、このような炭酸カルシウム粉末は、ほとんどが立方晶をなし、1部分が2次アグロメレーションをなしていることがわかる。通常、アグロメレーションの傾向は、基体が細くなればなるほど大きくなる。これによつてアグロメレート中のパッキングを非常に密にすることができるので、粉砕処理や分散処理が困難になる。このパッキングの密度、逆にいえば弛緩度は、かさ比重や沈降体積や吸油量によつて示される。ことに吸油量または「油数」すなわち1 g の粉末の全部を完全に浸潤させるあまに油の量は、粒子表面や2次構造を調べる手がかりを与える。

本発明は、活性けい酸の存在下で水酸化カルシウムの水性懸濁液に CO_2 -含有ガスを反応させる

ことによつて、不規則な方解石構造および密でない2次粒子構造を持つ、分散性のよい炭酸カルシウムを製造する方法に関するものである。この活性けい酸とは、約50℃以下の温度で、けい酸希溶液と酸とを混合するかあるいはけい酸塩溶液を H^+ -イオン交換樹脂で処理して得られるような、低級けい酸のことである。 CaCO_3 を基準にして0.1~20% SiO_2 特に0.5~10% SiO_2 に相当する量の、市販のソーダー水ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.3 \text{SiO}_2$) をけい酸塩溶液として使つて石灰乳を作るのが、経済的に有利である。この場合、炭酸化が進行すると共にけい酸塩から反応性の低級けい酸が生成し、これが多分 CaCO_3 の結晶成長を妨げるものと思われる。このことはレントゲン像から認めることができる。しかもこの生成物は、その他の公知の不同形物質を混合する場合のように細粉状の CaCO_3 と細粉状のけい酸が単に混合物となつていっているのではなく、意外にも均質の新規な充てん剤を形成していることがわかつた。電子顕微鏡像に基づいてけい酸が CaCO_3 結晶を広く取り囲んでいることが推定される。わずかに1% SiO_2 (CaCO_3 を基準として) 程度の水ガラスをけい酸に添加しただけでも生成する充てん剤の性質は非常に影響される。

本発明は、非常に細かい炭酸カルシウム充てん剤を製造するのに特に好適である。そのためには、約10~30℃の温度で、約10ないし約50%、有利には10~20%の CO_2 を含有する希炭酸を導入し、そして沈殿が生成する間中常に過剰量の CO_2 が存在するようにして反応を行わせるのがよい。

沈殿を行わせるために、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度を2モル以下有利には1モル以下に保つた石灰乳の中へ、水ガラス溶液をかきまぜながら加える。このようにすれば40~50 m^2/g の比表面積を持つた CaCO_3 、充てん剤が得られる。このものは細粉状になつていながらもかわらず、分散性が良好である。このほとんど球状の CaCO_3 粒子はふわふわしたぶどう状2次アグロメレートを形成する。このようなことは、けい酸充てん剤では典型的なことであるが、 CaCO_3 充てん剤ではこれまで知られていなかった。このものはまた陽イオン活性な添加物を加えることによつて薄片状の沈殿を生

(2)

特公 昭43-3487

ずるが、この現象もけい酸充てん剤特有のものである。これらの性質は、たとえば濾過する前の沈殿を凝集させるなど、濾過操作を都合よく行うのに利用される。

本発明の方法において、石灰乳に活性けい酸の他に、ニトリロトリ酢酸塩、特にナトリウム塩を0.01～5%好ましくは0.1～2%添加すれば性質の異つた CaCO_3 粒子が得られる。これは細長い球状の粒子で、棒状に凝集する傾向がある。このように、沈殿を形成させる条件を適当に選ぶことによつて細粉状の充てん剤が得られたり、また棒状2次凝集体の形成に基づくふわふわした非常にかさばつたパッキング生成物が得られたりする。

また、沈殿を形成させる場合に、水性懸濁液のpHを10までのアルカリ性に調節し70℃以上、有利には約沸点にまで加熱すれば、本発明のけい酸含有炭酸カルシウム充てん剤のゴムエラストマー中における活性化作用を改善することができる。 CaCO_3 粒子上に凝着しているけい酸は、弱アルカリ性のもとで加熱すると安定になる。この細分状無定形のけい酸層の最初の多孔度は減少するが、けい酸含有量に応じてBET一値の変化は大きくあるいは小さく現れる。約70℃以上の温度での沈殿操作によつて粗ほう性の CaCO_3 が生成している間に CaCO_3 結晶の成長が認められないということは予想外のことであつた。

本発明の方法によつて得られる。けい酸含有炭酸カルシウム充てん剤は、公知のものに比較してそのエラストマー中の活性化作用が優れている。

本発明の方法においては、pH値を8ないし12、ことに8.5ないし10に調節した後反応を中止する。このようにして、70～100ml/gという高いBET一値を持ち、粉末性、分散性の優れた、けい酸改質 CaCO_3 一充てん剤が得られる。炭酸化処理は8.5ないし10のpH値で行うのがよい。pH8以下で反応を継続すれば、硬質の塊状生成物が生ずるので、このようなことは避けなければならない。以上の事実から明らかなように、できるだけ中性の炭酸カルシウムを得るためには、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化を完全に行わなければならない。

他の中和反応の場合と同じように、反応の終りにあたつて懸濁液のpH値は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のpH値すなわち12以上から、比較的短時間のうちに低下する。したがつて、適当なときに反応を中止させるために、精密なpH一調節装置を備えておく。 CO_2 一含有ガスの送入を止めた後、さらにか

きまぜると含まれている $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶液中に出てくるために、pH値がほとんど10分の1程度高くなる。最終のpH値を決める場合には、もちろんこのpH増加を考慮しなければならない。あるいはまた短時間余分に炭酸化を行う。炭酸化の終了時におけるpHの低下は、沈殿を行わせるための活性けい酸の添加量を多くすれば、それに応じて遅くなる。

すでに濾過の操作のところで認められたように、 CaCO_3 一充てん剤の性質は反応の最後におけるpH値によつて左右される。同じ主粒子の大きさを持つものすなわち同じ比表面積のものを考えれば、濾過ケーキの水分が多い程すなわち濾過ケーキの乾燥度が低い程2次構造は多孔性になる。

pHが8以下では、濾過ケーキの乾燥度が非常に高くなり、したがつて、粒子は密になりまた乾燥すれば硬質のアグロメレートを生ずる。以上の事実を説明するために、次に目的生成物の分析組成を示す。本発明の方法に従い、pH8.5～10で反応させて得た SiO_2 一含有 CaCO_3 一充てん剤の場合は、けい酸カルシウムの形で大体 SiO_2 一含有量に応じて生成する CaCO_3 の量よりも過剰の CaO が認められる。このことから、無定形ヒドロキシけい酸カルシウムの形のけい酸が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子を結合して多孔性の凝集体を形成していることが考えられる。さらに炭酸化を行えば CaCO_3 が増加し結合がかなり破壊される。そして濾過ケーキは密になりまた結合水は少なくなり、乾燥すると収縮して、硬く粉碎しにくいアグロメレートになる。

本発明者は、pH値以外に沈殿の形状も2次構造に影響を与えることを知つた。多孔性2次構造を持つできるだけ細かい主粒子の数を多くするためには、反応を速めるために、 CO_2 一含有ガスを細かく分散させ、かつできるだけせん断作用を少なくすべきである。このためには特に高速のガスかきまぜ機を使うのが都合がよい。ガスはこれによつて強くかく乱され、かきまぜ機の周囲の孔から出てくる。このようなかきまぜ機としては、たとえば独国特許第1032719号明細書に記載されているものを使えばよい。沈殿器の中には、容器の直径の約1/10の幅に放射状防波板を装置しておくのがよい。〔「ヘミー・インゲニール・テヒニーフ (Chemie-Ingenieur-Technik)」31, 9 (1959), 第588頁以下を参照のこと〕固定容器を用いて実験したところ、同じ沈殿条件のもとでは上記のガスかきま

(3)

特公 昭43-3487

ぜ機を使えば高速タービンかきまぜ機や強力せん断かきまぜ機を使つた場合よりも濾過ケーキの乾燥度が低く、かさの大きい充てん剤が得られることがわかつた。

以上のように本発明は、沈殿させるべき炭酸カルシウムの量の0.1~20重量%、特に0.5~10重量の活性けい酸の存在下で、水酸化カルシウム水性懸濁液を CO_2 -含有ガスで処理して優れた性質をもつ炭酸カルシウムを製造する方法を要旨とするものである。そして上記の活性けい酸としては、沈殿形成を開始させるために、水酸化カルシウム懸濁液に添加するけい酸アルカリ特に水ガラス($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.3\text{SiO}_2$)溶液が CO_2 と反応して、炭酸カルシウムの沈殿形成が行われている間に生成するものを利用することができる。また上記の水酸化カルシウム水性懸濁液の中には、活性けい酸の他にさらに、生成する炭酸カルシウムを基準として0.01~5重量%特に0.1~2重量%のニトリロトリ酢酸アルカリ(またはアルカリ土類)塩を加えると都合がよい。

これらの反応は、50℃以下特に30℃以下の温度で激しくかきまぜて行ふのが好ましい。そして特に細かい生成物を得たいときには、 CO_2 -含有量が50容量%以下特に30容量%以下のガスを使用し、沈殿形成の各瞬間ごとに、 CO_2 の1部だけが CaCO_3 の生成に消費されているようにして行ふのがよい。そしてこのようにしてけい酸含有 CaCO_3 -懸濁液が得られたならば、これを次に70℃以上に加熱すると良好な結果が得られる。

また、この反応を停止するときは、pH値が8ないし12特に8.5ないし10に達したときに止めるようにするのが有利である。

CO_2 -含有ガスを送入するには、このガスを細かく分散して反応をできるだけ速く行わせることおよび最小の回転力を使つてガスの分散性をよくすることが大切である。そのためにはガスかきまぜ機を使うのが適当である。

次に実施例によつて本発明を説明する。

例 1

水10ℓ中へ、市販の水ガラス($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.3\text{SiO}_2$; 25% SiO_2)24gをかきまぜながら加えた後、さらに水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 444gを含む懸濁液2ℓを添加したガスをかきまぜ、分散させるためにターボかきまぜ機(コトホツフ混合ミル、回転直径75mm、2800回転/分)を用いた。次にガス流(毎時 CO_2 500

ℓと空気2000ℓとの混合物)を、かきまぜ機の静止ホルダーに固定している管を通して直接タービンに送入した。25分後に反応が終了し、この際温度は18℃から25℃に上つた。最終時のpH値は7.2であつた。次に炭酸カルシウムを濾別し、ヌツチエの濾とを用いて2回洗浄し、110℃で乾燥した後、粉碎機で砕いた。このようにして、 SiO_2 -含有量約1%の非常にふわふわした充てん剤が得られた。このもののBETによる比表面積は47.1 m^2/g であつた。最も細かい市販の炭酸カルシウムの比表面積は約34 m^2/g である。

例 2

例1に記載したようにして、0.5M- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液(水酸化カルシウム444gを含有)12ℓを、かきまぜながら市販の水ガラス(CaCO_3 を基準にして2% SiO_2 に相当)48gに加え、20%-炭酸(毎時500ℓ CO_2 +2000ℓ空気)と反応させた。約27分後にpHは7.3に低下した。このようにして得られた濾過ケーキの水分含有量は65%であつた。一方、水ガラスを添加せず、同じようにして沈殿させた濾過ケーキは、粗い炭酸カルシウムでその水分含有量は55%であつた。前記の濾過ケーキを乾燥し、粉碎したところ比表面積53 m^2/g 、吸油量0.825 ml/g のふんわりした充てん剤が得られた。(最も細かい市販の CaCO_3 -充てん剤の相当する測定値は34 m^2/g と0.70 ml/g である)。

例 3

例1および例2に記載したのと同じ方法によつて、水ガラスとして4%- SiO_2 を添加した炭酸カルシウム充てん剤を製造した。これを乾燥し、粉碎したところ、比表面積63.5 m^2/g の分散性の良好な充てん剤が得られた。顕微鏡で検査したところ、例1または2で得られた SiO_2 -含有量1%または2%のものよりもさらにはつきりした、ちょうどけい酸充てん剤のような炭酸カルシウムぶどう状凝集体が認められた。

例 4

0.5M- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液12ℓ中へ、市販の水ガラス48gとニトリロトリ酢酸ナトリウム4.5gとをかきまぜながら加えた。これは、 CaCO_3 を基準として2%- SiO_2 および1%-ニトリロトリ酢酸ナトリウムに相当する。次にこの懸濁液に、前記の各例と同じようにして、pHが7.3になるまで20% CO_2 -空気混合物(毎時500ℓ CO_2 +2000ℓ空気)を導入した。

(4)

特公 昭43-3487

この処理に33分を要した。得られた濾過ケーキを洗浄したものは、水分含有量69%であり、これを乾燥し、粉碎したところ、比表面積 $73\text{ m}^2/\text{g}$ 、吸油通 0.79 ml/g の非常に細かい炭酸カルシウム充てん剤を得た。このものは前記の例で得られたもの程ふわふわしたものではないが分散性は良好であった。これを顕微鏡で30000倍に拡大して観察したところ、非常に細かい球状の1次粒子が棒状の2次構造を形成する傾向にあることが認められた。レントゲン像によれば、市販の炭酸カルシウムは全く不規則な方解石構造を持っている。

例 5

円筒状の20ℓ-容器に直径の1/10の幅の4個の放射状防波板を装備し、この中に0.5M-石灰乳15ℓを入れた。20%-CO₂と80%-空気からなるガスをよく分散させるために、ふちの長さ43mm、対角線上の直径60mm、高さ10mmの方形ガスかきまぜ機(独立特許第1032719号参照)を用いた。このかきまぜ機を容器の中途、底から約80mmの高さのところ、で約2000回/分の速さで回転させた。2500※

※ℓ/時の全ガス量を均一に分布させるためにはこの程度の回転数が必要である。このガス流は中空の軸を経て送入され、かきまぜ機のふちにある割目から排出される。

上記の石灰乳の中へ、希けい酸塩溶液($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.3\text{SiO}_2$)と塩酸から新たに製造したpH3のけい酸ゾル(CaCO_3 を基準として6%- SiO_2 に相当)を加えた。そしてこの中へ約18℃(最初の温度)でガス流を導入した。最初の実験では、pH11まで炭酸化を行い、生成した炭酸カルシウムを濾過し、洗い、乾燥した後粉碎した。さらに最終のpHが10, 9, 8.5, 8および7.1になるようにして同じように反応させた。分析の結果、最終のpH11ないし8の充てん剤は CaCO_3 以外に一般式 $\text{CaO} \cdot (\text{SiO}_2)_{1-2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わされる水化けい酸カルシウムを含んでいることがわかった。pH7.1になるまで反応を続けて得た充てん剤は、 CaCO_3 以外に水化けい酸を含んでいるにすぎない。最終のpH値だけを変え、同じような方法で製造した充てん剤の性質を次表に示す。

最終 pH	炭酸化の時間 (分)	濾過ケーキの乾燥度 (%)	沈降体積 (cm^3)	BET による比表面積 (m^2/g)
11	27	20	32	83
10	29	19	38	95
9	31	18	39	96
8.5	31.5	21	37	82
8	33	22	27	75
7.1	36	34	15	68

この表からも明らかなように、pH7.1で得た充てん剤の性質は劣っている。すなわち沈降体積(充てん剤2gをトルエン98g中でふりまぜ1時間静置した後捕集した)はわずかに15 m^3 であり、BET値をその他の高いpH値のものよりも低くなっている。また濾過ケーキの乾燥度は著しく高く、したがって粒子は密にかたまっている。最終のpHが約9~10の炭酸化生成物は好ましい値を示しており、これらは特にふんわりした外觀を持ち、最も高いBET値を持っている。特許請求の範囲

1 炭酸ガスによる処理を沈殿させるべき炭酸カルシウム量に対し0.1乃至20、ことに0.5乃至10重量%の活性けい酸の存在で行い、この場合

活性けい酸はけい酸アルカリ、ことに $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.3\text{SiO}_2$ 溶液から形成され、沈殿を開始させるための添加をけい酸塩溶液の形かまたはこれから新規に調製されたけい酸ゾルの形で行うことを特徴とする水性の水酸化カルシウム混雑物をCO₂含有ガスと50℃以下で反応させることにより本質的に微分散された炭酸カルシウムから生成される充填物として使用される生成物を製造する方法。
2 炭酸ガスによる処理を沈殿させるべき炭酸カルシウム量に対し0.1乃至20、ことに0.5乃至10重量%の活性けい酸と、0.01乃至5、ことに0.1乃至0.2重量%のニトリロトリ酢酸のアルカリ塩またはアルカリ土塩の存在で行い、この場合活性けい酸はけい酸アルカリ、ことに $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.$

(5)

特公 昭43-3487

3. SiO_2 溶液から形成され、沈殿を開始させるための添加をけい酸塩溶液の形かまたはこれから新規に調整されたけい酸ゾルの形で行うことを特徴とする水性の水酸化カルシウム混捏物を CO_2

含有ガスと50℃以下で反応させることにより、本質的に微分散された炭酸カルシウムから生成される充填物として使用される生成物を製造する方法。